Strukturuntersuchung von Mehrstoffsystemen durch kinematische Elektronenbeugung

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der

naturwissenschaftlichen Fakultät der

Johann Wolfgang Goethe - Universität

Frankfurt/Main

Rudolf Thun

1955

D 30

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Die kinematische Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen nach Boettcher beruht auf der Ausblendung eines schmalen Streifens aus dem Debye-Scherrer-Streukegel und der Aneinanderreihung so erhaltener "eindimensionaler" Debye-Scherrer-Bilder in zeitlicher Folge auf eine kontinuierlich bewegte Fotoplatte. Dieses Prinzip ermöglicht bei synchroner Verschiebung von Untersuchungsobjekt und Platte die feinstrukturelle "Abbildung" der in einem Objekt längs der Vorschubachse vorliegenden Strukturverteilung. Wird nun ein aus zwei Ausgangssubstanzen bestehendes Präparat derart dargestellt, daß die Vorschubachse gleichzeitig Konzentrationsachse dieser Grundkomponenten ist, so ergibt sich hieraus eine einfache und schnelle Methode zur Aufnahme der Phasendiagramme von Zweistoffsystemen.

Diese Methode setzt ein besonderes Präparationsverfahren voraus, bei dem durch das Aufdampfen der Systemkomponenten in übereinanderliegenden, gegenläufig keilförmigen Schichten dünne, flächenhafte Objekte hergestellt werden. Durch Diffusion entsteht bei Temperung ein Konzentrationsausgleich senkrecht zur Präparatfläche, während die Konzentrationsverschiebung in der Fläche wegen der im Verhältnis zur Dicke sehr großen Keillänge zu vernachlässigen ist. Hierbei werden die Phasen entsprechend dem an jedem Objektpunkt entstehenden Konzentrationsverhältnis gebildet, das dem ursprünglichen Schichtdickenverhältnis entspricht. Dieses Verhältnis ändert sich längs der Keile von 0 bis 100%.

Von diesem Objekt werden mehrere Beugungsdiagramme bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Da auf diesen Diagrammen die auftretenden Strukturen entsprechend ihrer Konzentrationsfolge angeordnet sind, kann aus ihnen das Zustandsdiagramm direkt entnommen werden.

Eine Erweiterung der Methode auf ternäre Systeme ist möglich, wenn 3 um je 120° gegeneinander gedrehte Keile aufgedampft werden. In diesem Falle erfordert bereits die Darstellung einer isothermen Diagrammfläche mehrere Aufnahmen. Bei Vierstoffsystemen ist die Herstellung einer Präparatserie erforderlich. Die drei Keile werden jeweils auf eine Komponente konstanter, jedoch von Präparat zu Präparat wechselnder Dicke gedampft.

Die Bestimmung der Phasengrenzen nach der beschriebenen Methode ist mit einer Genauigkeit von ± 15°C und ± 2 Konzentrations-% möglich, jedoch ist hierzu eine Kontrolle der aufgedampften Keildicken erforderlich. Diese Dickenmessung erfolgt nach dem Vielfachinterferenzverfahren von Tolansky.

Es kann gezeigt werden, daß die Forderungen nach linearer oder einfach korrigierbarer Konzentrationsskala und nach intensitätsmäßig günstigen Aufnahmebedingungen durch die Aufdampfung jeweils gleicher Komponentengewichte und Eichung der Diagramme in Gewichts-% erfüllbar sind. Die Aufdampfung der Keile erfolgt am genauesten durch eine schnell rotierende Trommel, in deren Mantelfläche sich eine keilförmige Blendenöffnung befindet.

Im allgemeinen werden die Diagramme bei durchstrahltem Objekt aufgenommen. Da jedoch bei hohen Temperaturen die zur Durchstrahlung erforderlichen dünnen Präparatschichten nicht genügend haltbar sind, wurde für die kinematische Kamera ein neuer Objektschlitten entwickelt, der die Aufnahme in streifender Inzidenz bis zu 1600°C erlaubt.

Nach der beschriebenen Methode wurden die Systeme Ag-Sn, Au-Pb, Au-Sb, Au-Sn, Ag-Pb-Sn und Au-Pb-Sn untersucht.

Im System Ag-Sn treten 2 intermediäre Phasen von sehr ähnlicher Struktur auf (β in h.d.P. und γ mit geringer rhombischer Verzerrung dieser Struktur), deren Phasengrenzen und Gitterkonstanten übereinstimmend mit Ergebnissen anderer Autoren gefunden wurden. An der Trennung der beiden Phasen im Beugungsdiagramm wurde die Empfindlichkeit der Methode geprüft.

Im System Au-Sn zeigte die Phase AuSn einen endlichen Homogenitätsbereich, was im Widerspruch zu Veröffentlichungen von anderer Seite steht. Die β-Phase bildete sich erst nach längerem Tempern aus, obwohl sie bei Raumtemperatur stabil ist, ein Effekt, der auf verzögerte Keimbildung und geringes Kornwachstum hindeutet. Die Phasengrenzen stimmten im übrigen mit dem bekannten Zustandsschaubild überein.

Von den ternären Systemen wurde Ag-Pb-Sn eingehender untersucht. Im Bereich der α-Phase trat nahe der Silberecke eine unbekannte Struktur auf, insbesondere bei Präparaten, welche längere Zeit bei tiefen Temperaturen getempert wurden. Intensität und Lage der Reflexe sprechen für die Annahme einer Überstruktur der α-Phase. Wahrscheinlich sind verschiedene Ordnungszustände möglich, wobei jedoch die fl. z. kubische Symmetrie bevorzugt wird. Als weitere Besonderheit trat bei einigen Präparaten im β-Bereich eine starke rhombische Verzerrung der d.K.P. auf. Dies deutet auf eine gewisse Löslichkeit von Blei in β bei stark gestörtem Gitter hin. Es handelt sich hierbei sicher nicht um eine stabile Modifikation.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß in dünnen Kondensationsschichten fast stets die gleichen Strukturen wie in erstarrten Schmelzen entsprechender Zusammensetzung gefunden werden, und diese Übereinstimmung

macht den Einsatz des hier beschriebenen Verfahrens für die Zwecke der allgemeinen Legierungsforschung überhaupt erst sinnvoll. In einigen Fällen treten in den Kondensaten jedoch abweichende Phasen auf, in Analogie zu den besonderen Modifikationen, welche bisweilen bei galvanischer Abscheidung oder bei Kathodenzerstäubung gefunden werden.

So bildet sich im System Au-Pb an Stelle der bekannten Phasen Au_2 Pb und Au Pb_2 eine Struktur, die wahrscheinlich der Zusammensetzung Au Pb entspricht. Die Phase tritt auch in den Keilpräparaten des Dreistoffsystems Au-Pb-Sn auf.

Werden von Keilpräparaten neben den Beugungsdiagrammen auch Serien elektronenmikroskopischer Bilder aufgenommen, so erhält man eine Zuordnung von Feinstruktur und Gefügebild. Mittels dieser "strukturmikroskopischen" Methode wurde das System Au-Sn untersucht.

Das neue Verfahren ergibt sehr übersichtliche Diagramme und kürzt die Untersuchung von Mehrstoffsystemen wesentlich ab. Es ist daher besonders für die Gewinnung einer ersten Übersicht und für den Vergleich verschiedener Systeme geeignet.

Lebenslauf

Am 30.1.1921 wurde ich, Eduard Alwin Rudolf Thun, als Sohn des Ingenieurs und Physikers Rudolph Thun und seiner Ehefrau Katharina geb. Schmidt in Berlin geboren. Ich bin deutscher Staatsangehöriger.

Nach dem Besuch der Grundschule trat ich Ostern 1931 in das König Friedrich-Realgymnasium in Berlin-Friedrichshagen ein und legte dort im März 1939 die Reifeprüfung ab.

Während des Krieges war ich zwischen längeren Frontkommandos unter anderem als Ingenieur-Offizier der Luftwaffe bei der Erprobung der deutschen Radargeräte an der Luftfahrterprobungsstelle Diepensee tätig.

1946 nahm ich an der Universität Frankfurt/M. das Studium der Physik auf. 1951 trat ich in das unter der Leitung von Herrn Dr. habil A. Boettcher stehende Metall-Labor der Degussa ein. Dort fertigte ich mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. G. Haase meine Diplomarbeit und auch die vorliegende Dissertation an. Die Diplom-Hauptprüfung habe ich am 16.12. 1954 in Frankfurt/M. abgelegt.

1.Referent: Prof. Dr. G. Haase
2.Referent: Prof. Dr. H. Dänzer

Tag der mündlichen Prüfung: 23.Mai 1955

55/34 x 1